

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-056992
 (43)Date of publication of application : 01.03.1994

(51)Int.Cl. C08G 73/10
 C08J 5/18
 // C08L 79:08

(21)Application number : 04-231448
 (22)Date of filing : 05.08.1992

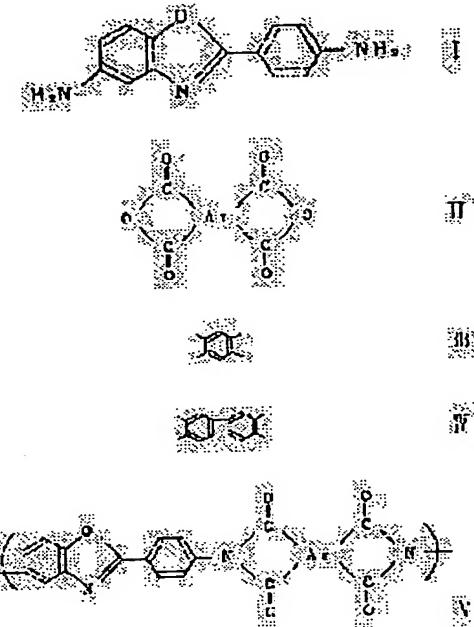
(71)Applicant : UNITIKA LTD
 (72)Inventor : IWAYA YOSHIAKI
 IKEDA TOSHIRO

(54) POLYIMIDE FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a filmy polyimide improved in strengths, elastic modulus and heat resistance by subjecting a polyamic acid obtained by reacting a diamine containing a benzoxazole ring with a tetracarboxylic dianhydride to a ring closure reaction to form an imide.

CONSTITUTION: A diaminobenzoxazole of formula I is reacted with a tetracarboxylic dianhydride of formula II (wherein Ar is a group of formula III or IV) in a molar ratio of 1.1:0.9:1 at 0–100° C for 1–24 hr in a polar organic solvent in a nitrogen atmosphere to obtain a polyamic acid of a reduced specific viscosity of 1.0–3.0 as measured in N-methyl-2-pyrrolidone in a concentration of 0.5g/dl at 30° C. This acid is applied to a glass substrate or a metallic substrate and dried to obtain a film. This film is released from the substrate and subjected to a ring closure reaction to form an imide by heating to 200–350° C in a nitrogen atmosphere to obtain a polyimide film comprising repeating units of formula V.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 30.03.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 08.05.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-56992

(43)公開日 平成6年(1994)3月1日

(51)Int.Cl.⁵
C 0 8 G 73/10
C 0 8 J 5/18
// C 0 8 L 79:08

識別記号 NTF
内整理番号 9285-4J
C F G 9267-4F

F I

技術表示箇所

(21)出願番号 特願平4-231448

(22)出願日 平成4年(1992)8月5日

(71)出願人 000004503
ユニチカ株式会社
兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地
(72)発明者 岩屋 嘉昭
京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株
式会社中央研究所内
(72)発明者 池田 俊郎
京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株
式会社中央研究所内

(54)【発明の名称】 ポリイミドフィルム

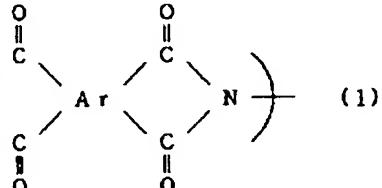
(57)【要約】

【目的】 高強度、高弾性率であり、かつ耐熱性にも優れた、汎用の有機溶媒から成形可能な芳香族複素環含有のポリイミドフィルムを提供する。

*

* 【構成】 下記一般式(1)で示される繰り返し単位を有するポリイミドから構成されてなるポリイミドフィルム。

【化1】



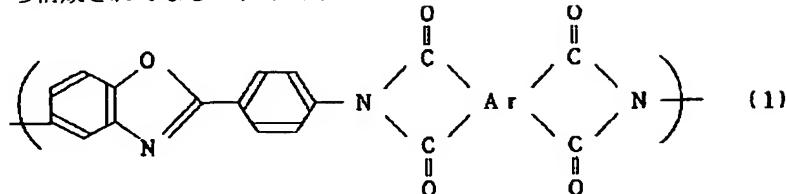
(式中、Arはまたはで示される基を表す。)

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で示される繰り返し単位を有するポリイミドから構成されてなるポリイミドフ*



(式中、 A' は または で示される基を表す。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、高強度、高弾性率であり、かつ耐熱性にも優れた芳香族複素環ポリイミドフィルムに関するものであり、さらに詳しくは、主鎖中にベンゾオキサゾール骨格を含有することを特徴とするポリイミドフィルムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】テトラカルボン酸二無水物とジアミンを原料として製造されるポリイミドフィルムが、耐熱性、耐薬品性、電気絶縁性、機械的強度、耐放射線耐性等の点で優れた特性を有していることは従来からよく知られており、このような諸特性に基づいて、近年、フレキシブルプリント回路用基板(FPC)やTABのベースフィルムまたは各種電気絶縁材料等に広範囲に利用されている [J. Polymer Sci. 3, 1373(1965), プラスチックエージ, 34(5), 187(1988)]。

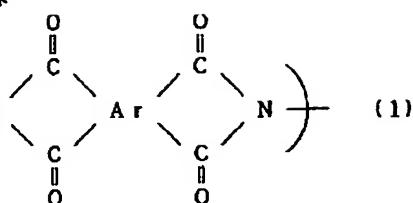
【0003】しかしながら、上記ポリイミドフィルムは、耐熱性、柔軟性に優れているものの、引張強度や引張弾性率等の剛性については十分ではなく、さらに、熱膨張係数が比較的大きいこと、誘電率も高いといった点で、エレクトロニクス向け材料としては必ずしも満足されるものではない。

【0004】他方、PETフィルムは、特性バランスがよく、安価で汎用性も大きいので、磁気テープやFPC用ベースフィルム等、工業的に大量に使用されているが、耐熱性の点で十分でなく、信頼性の要求されるエレクトロニクス分野では使用上限界がある。

【0005】また、これらの中間的工業用フィルムとして、近年、ポリエチレンナフタレート、ポリエーテルイミド、ポリパラバン酸、アラミドフィルム等が開発され、その中でも特にアラミドフィルムは、その高い剛性

* イルム。

【化1】



と耐熱性のバランスのよさから注目されているが、従来のポリイミドフィルムに較べて耐熱性、寸法安定性、吸湿性の点で劣るという問題点がある [Polym. Eng. Sci., 29, 1237(1989)]。

【0006】さらに、高強度、高弾性率かつ高耐熱性を示す芳香族複素環ポリマーとして開発されたポリ-p-フェニレンベンゾビスチアゾール(PBT)やポリ-p-フェニレンベンゾビスオキサゾール(PBO)は、これまで既存の有機ポリマー中では最高レベルの高弾性率繊維が得られているが、これらは、一般に異方性ドープを形成するので、等方性の要求されるフィルムについては、ほとんど報告されていないのが実状である [Polymer, 29, 1354(1988)]。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、ポリイミドフィルムが本来有する耐熱性や電気絶縁特性等の諸特性に加えて、アラミドフィルムに発現されている高弾性率化を付与することができるベンゾオキサゾール環を含有するポリイミドフィルムを提供することを目的とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために、鋭意検討を行った結果、ベンゾオキサゾール環を主鎖に有するポリイミドフィルムが上記課題を解決することができるという知見を得、この知見に基づいて本発明に到達した。

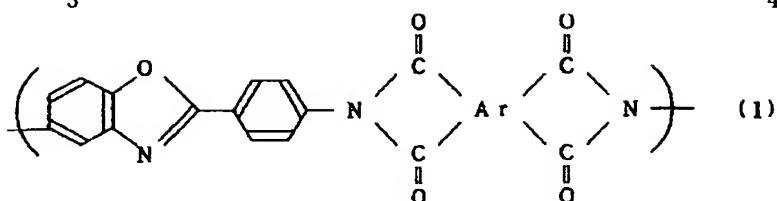
【0009】すなわち、本発明は、下記一般式(1)で示される繰り返し単位を有するポリイミドから構成されてなるポリイミドフィルムを要旨とするものである。

【0010】

【化2】

3

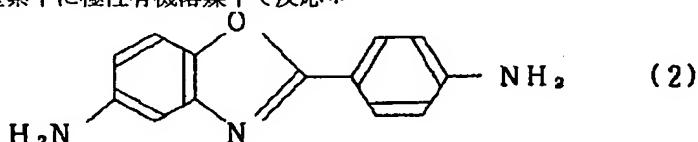
(3)



4

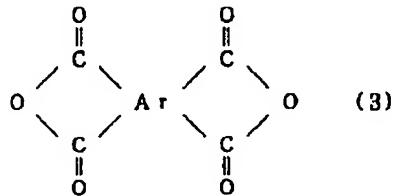
(式中、 A_r は  または  で示される基を表す。)

【0011】以下、本発明について詳細に説明する。本発明において、一般式(1)で示される繰り返し単位を有するポリイミドから構成されてなるポリイミドフィルムは、下記式(2)で示されるベンゾオキサゾール環を含有するジアミンと下記一般式(3)で示されるテトラカルボン酸二無水物とを窒素下に極性有機溶媒中で反応*



【0013】

【化4】



(式中、 A_r は一般式(1)と同じ。)

【0014】本発明に用いられるベンゾオキサゾール環含有ジアミンの製造方法は、特に制限はなく、各種公知の製造方法を用いることができる。例えば、Heterocyclic Chem. 6, 119 (1969) に記載された方法に従って、2,4-ジアミノフェノール・二塩酸塩（慣用名：アミドール）とp-アミノ安息香酸とをポリリン酸中、160～200℃の温度下で反応させた後、これを5倍量の水で沈殿させ、中和後、析出したケーキ状物を濾別、乾燥することにより得ることができる。

【0015】また、本発明において用いられるテトラカルボン酸二無水物としては、前記一般式(3)で示される化合物があげられ、具体例としては、ピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物があげられる。

【0016】本発明において前記ポリアミド酸を製造する際の式(2)で示されるジアミンと一般式(3)で示されるテトラカルボン酸二無水物との仕込み比率は、1.1:1～0.9:1が好ましく、特に1.05:1～0.95:1が好ましく、化学量論的には1:1のモル比であるのが最適であるが、これらの成分のうち一方を他方に対して5モル%まで過剰に用いてもよい。

*しめてポリアミド酸とし、この溶液をガラス板もしくは10金属板上にキャストした後、さらに、熱または化学閉環剤によりイミド閉環することにより得ることができる。

【0012】

【化3】

【0017】本発明で使用する極性有機溶剤としては、原料モノマーおよび生成するポリアミド酸のいずれをも溶解するものであれば特に限定されないが、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、N-アセチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホリックアミド、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、スルホラン、ハログン化フェノール類等があげられ、これらの溶媒は、単独あるいは混合して使用することができる。極性有機溶媒の使用量は、仕込みモノマーを溶解するのに十分な量であればよく、通常は5～50重量%であり、好ましくは10～20重量%の固形分を含むものであればよい。

【0018】また、ポリアミド酸の製造段階においては、反応温度は0～100℃、好ましくは10～50℃、反応時間は1～24時間の範囲とすればよく、反応の終点は、IRによる酸無水物の特性吸収ピークの消失により決定できる。

【0019】このようにして得られたポリアミド酸は、その還元比粘度（N-メチル-2-ピロリドン中、30℃、ポリマー濃度0.5g/デシリットルの条件下で測定した値、 η_{sp}/C ）が通常1.0～3.0の範囲で得られる。そして、このポリアミド酸の状態でガラスもしくは金属基板上に塗布した後乾燥し、基板よりフィルムを剥離し、加熱処理するか、もしくは化学閉環剤処理することによりポリイミドに変換することができる。ここで加熱処理する場合には、窒素下で200～350℃の温度範囲とするのがよく、また、化学閉環剤としては、ピリジン、無水酢酸、安息香酸等を用いるのがよい。

【0020】上記のイミド閉環反応の一実施態様を以下

50

に具体的に示す。すなわち、上記の方法により得られたポリアミド酸溶液をガラス板上に塗布し、80°Cで1時間乾燥した後、ガラス板上からフィルムを剥離する。かくして得られたフィルムを、窒素雰囲気中、200~350°Cで数分~数時間、好ましくは250~350°Cで1~数時間加熱処理を行うことによりイミド環を形成する。このようにして褐色のポリイミドフィルムが得られる。このようにして得られたポリイミドフィルムの厚さとしては、ポリアミド酸の固形分濃度、フィルムアブリケーターのゲージ厚により異なるが、一般的には10~50μmの厚さのものが得られる。

【0021】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

【0022】参考例1

2-(4-アミノフェニル)-5-アミノベンゾオキサゾール(以下、APABOと略す。)を次のようにして合成した。2,4-ジアミノフェノール・二塩酸塩(アミドール)9.85g(50ミリモル)をポリリン酸100g中に加え、窒素下、55°Cで30分、さらに80°Cで15時間攪拌を続け、脱塩化水素反応を行うと、溶液は透明となった。次いで、p-アミノ安息香酸6.86g(50ミリモル)を加え、130°Cで2時間、175°Cで10時間反応させた。反応後、水中に投入し、10重量%カセイソーダ水溶液で中和し、析出した沈殿物を濾別、減圧乾燥することにより淡褐色粉末状を得た。このときの収率は84%であった。

【0023】参考例2

まず、2,4-ジアミノフェノール・二塩酸塩(アミドール)9.85g(50ミリモル)をポリリン酸100g中に加え、窒素下、55°Cで1.5時間、さらに80°Cで10時間攪拌を続け、脱塩化水素反応を行うと、溶液は透明となった。次いで、p-アミノ安息香酸7.54g(55ミリモル)を加え、130°Cで2時間、175°Cで20時間反応させた。反応後、水中に投入し、10重量%カセイソーダ水溶液で中和し、析出した沈殿物を濾別、減圧乾燥することにより淡褐色粉末状を得た。このときの収率は90%であった。

【0024】実施例1

窒素導入管、温度計、攪拌棒を備えた100ミリリットルの4つロフラスコ内を窒素置換した後、参考例1で合成したAPABO 5.00 g (22.2ミリモル)を仕込んだ。次いで、N-メチル-2-ピロリドン50ミリリットルを加えて完全に溶解させた後、ピロメリット酸二無水物4.85g(22.2ミリモル)を加え、25°Cの反応温度で15時間攪拌すると、褐色で粘調なポリアミド酸溶液が得られた。このもののηsp/Cは2.0であった。

【0025】続いて、このポリアミド酸溶液をそのままガラス板上にフィルムアブリケーターを用いてキャスト

し、80°Cで1時間乾燥した後、ガラス板より剥離し、固定枠に挟んで減圧下、300°Cで2時間加熱することにより褐色のポリイミドフィルムを得た。

【0026】実施例2

窒素導入管、温度計、攪拌棒を備えた100ミリリットルの4つロフラスコ内を窒素置換した後、参考例2で合成したAPABO 5.00 g (22.2ミリモル)を仕込んだ。次いで、N,N-ジメチルアセトアミド50ミリリットルを加えて完全に溶解した後、ピロメリット酸二無水物4.90g(22.2ミリモル)を加え、20°Cの反応温度で10時間攪拌すると、褐色で粘調なポリアミド酸溶液が得られた。このもののηsp/Cは2.9であり、実施例1と同様にして褐色のポリイミドフィルムを得た。

【0027】実施例3

テトラカルボン酸二無水物として3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物6.53g(22.2ミリモル)を用いる以外は、実施例1と同様にしてポリアミド酸溶液を得た。このもののηsp/Cは1.5であり、実施例1と同様にして褐色のポリイミドフィルムを得た。

【0028】実施例4

テトラカルボン酸二無水物として3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物6.62g(22.5ミリモル)を用いる以外は、実施例2と同様にしてポリアミド酸溶液を得た。このもののηsp/Cは2.1であり、実施例1と同様にして褐色のポリイミドフィルムを得た。

【0029】比較例1

ジアミン成分として4,4'-ジアミノジフェニルエーテル4.45g(22.2ミリモル)を用いる以外は、実施例1と同様にしてポリアミド酸溶液を得た。このもののηsp/Cは2.6であり、実施例1と同様にして褐色のポリイミドフィルムを得た。

【0030】比較例2

ポリイミドフィルムとして市販のカプトンフィルムを比較サンプルとして用いた。

【0031】以上、得られたフィルムにつき、次に記述した方法により性能を測定し、得られた結果を表1に示した。

(1) 引張強さ、引張弾性率および伸度

JIS K-7327に伴い、所定サイズの試料を作製し、インテスコ社製の精密万能材料試験機2020型を用いて測定した。

(2) 熱分解開始温度(Td)

パーキン・エルマー社製TGAを用いて、N₂気流下、20°C/分で昇温し、熱分解開始温度を測定することにより耐熱性を評価した。

【0032】

【表1】

		フィルム厚 (μm)	引張強度 (GPa)	引張弾性率 (GPa)	伸度 (%)	熱分解開始 温度 (°C)
実 施 例	1	12	0.13	8.0	1.6	550
	2	20	0.16	8.5	2.2	550
	3	20	0.15	7.7	6.4	560
	4	25	0.16	7.8	6.3	560
比較 例	1	25	0.08	2.4	30	545
	2	25	0.15	4.7	75	545

【0033】表1より本発明のポリイミドフィルムは、引張強度、引張弾性率に優れていることは明らかである。

【0034】

【発明の効果】以上述べたように、本発明のポリイミドフィルムは、ベンゾオキサゾール環を主鎖に有しているので、ポリイミドフィルムが本来有する耐熱性や電気絶 20

縁特性等の特性を損なうことなく、高弾性率化を付与した優れた特性を有する。そのため、本発明のポリイミドフィルムは、電気、電子分野において、フレキシブルプリント配線基板(FPC)、フィルムキャリア、高密度磁気テープ素材、電線被覆材、フィルムコンデンサーなどに用いられる。